

Contributo da petrografia para o conhecimento da causa do aumento das emissões de NO_x numa central termoelectrica de carvão pulverizado

Petrography contribution to the finding of NO_x increase cause in a pulverized coal thermoelectric power plant

D. FLORES – dflores@fc.up.pt (Universidade do Porto, Centro de Geologia, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências)

B. VALENTIM – bvalent@fc.up.pt (Universidade do Porto, Centro de Geologia, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências)

S. RODRIGUES – sandra.rodrigues@fc.up.pt (Universidade do Porto, Centro de Geologia, Departamento de Geociências, Ambiente e Ordenamento do Território da Faculdade de Ciências)

RESUMO: As emissões de NO_x e o teor em inqueimados nas cinzas podem aumentar subitamente numa central termoelectrica a carvão, sem se detectarem modificações significativas nos resultados da análise química do carvão a queimar. Uma forma de pesquisa das causas dessas alterações consiste na análise petrográfica dos carvões e das cinzas, e no cruzamento da informação obtida. Neste estudo descrevem-se três situações onde a contaminação com outros carvões, o tratamento de finos, e a composição maceral estiveram ou poderão vir a estar na origem do aumento das emissões de NO_x e do teor de inqueimados nas cinzas.

PALAVRAS-CHAVE: carvão, cinzas volantes, poluição atmosférica

ABSTRACT: NO_x emissions and unburnt carbon may suddenly increase in a thermoelectric power plant, without major chemical change in the feed coal. One way of investigate these situations is the petrographic analysis of the feeds and ashes, and the information integration. Three situations are presented in this study where coal contamination, fines, and maceral composition were, or may be, the cause for increase in NO_x emissions and unburnt carbon.

KEYWORDS: coal, fly ash, atmospheric pollution

1. INTRODUÇÃO

Os carvões são rochas essencialmente compostas por matéria orgânica fóssil e matéria mineral, que se acumulou em bacias sedimentares e sofreu um processo de alteração biogeoquímica (Taylor et al., 1998). Assim, apesar da sua heterogeneidade, devida ao grau de incarbonização (“metamorfismo”) atingido, materiais vegetais originais e às variações ocorridas nos diferentes processos, um carvão de uma determinada bacia, mina ou camada possui características relativamente constantes.

Todavia, a exploração, a beneficiação, o transporte e outras actividades relacionadas com aspectos económicos, levam a que os carvões conhecidos como “comerciais” sejam muitas vezes

“misturas de carvões”, que incluem antracite, coque de petróleo, coque natural, etc.”, carvões oxidados, carvões com finos, entre outras alterações (Hower et al., 1999).

Aparentemente, os lotes de carvões são negociados e comprados, muitas vezes logo no início da construção da central, com base nos seguintes parâmetros: (i) teores em humidade, cinzas, matérias voláteis, e carbono fixo (análise química imediata); (ii) teores em C, H, N, O, Stotal, Cl, etc., e óxidos principais das cinzas (análise química elementar); (iii) poder calorífico; (iv) temperatura de fusibilidade das cinzas do carvão; e (v) análise granulométrica (Unsworth et al., 1991). Todos estes parâmetros têm, no essencial, como objectivo produzir energia eléctrica com o máximo possível de eficiência, o que, basicamente, inclui ausência de problemas nas pilhas, o menor desgaste possível nos moinhos, estabilidade da chama, redução do *slag* e do *fouling*, emissões baixas de NO_x, SO_x, CO₂, e teores de carbono inferiores a 6% nas cinzas volantes, uma vez que estas últimas constituem um subproduto com valor comercial (Unsworth et al., 1991).

Deste modo, as análises de base não são suficientes, nem às vezes adequadas, para permitir detectar alterações nos carvões como as mencionadas, nesses casos deve-se recorrer à petrografia pois há um conjunto de modificações que ocorrem nos carvões, passíveis de aumentar as emissões de NO_x e os teores em carbono inqueimado, que podem ser facilmente identificáveis através de métodos petrográficos (Suárez-Ruiz e Crelling, 2008).

Neste estudo apresentam-se três situações associadas a aumentos ou possíveis aumentos das emissões de NO_x e do teor de carbono nas cinzas volantes e que foram alvo de avaliação petrográfica com recurso a microscopia de luz reflectida e a métodos da petrologia orgânica.

2. METODOLOGIA

As amostras estudadas provêm de uma central termoeléctrica a carvão pulverizado equipada com queimadores de baixo índice de NO_x e é composto por amostras de carvão e pelas respectivas cinzas volantes, sendo a temperatura de combustão de ≈ 1400 °C.

Na análise petrográfica dos carvões foi seguida a seguinte metodologia: (i) preparação das amostras de acordo com a Norma ISO 7404-2; (ii) análise maceral (fracção orgânica e inorgânica) e a reflectância da vitrinite de acordo com as Normas ISO 7404-3 e ISO 7404-5, respectivamente; a nomenclatura usada foi a proposta pelo ICCP (ICCP 1971; 1998; 2001). A análise petrográfica foi efectuada recorrendo a um microscópio Leitz Orthoplan equipado com um sistema Discus-Fossil.

As cinzas volantes foram analisadas com recurso a duas técnicas: (i) preparação das cinzas volantes em um bloco polido, tal como para as amostras de carvão, para determinação do poder reflector do carbono inqueimado e determinação da composição em matéria mineral e tipos de carbono inqueimado num microscópio Leitz com luz branca polarizada reflectida e retardada (1λ), através do método do contador de pontos; (ii) microscopia electrónica de varrimento e espectroscopia de dispersão de raios-X (SEM/EDS; equipamento FEI Quanta 400FEG ESEM/EDAX Genesis X4M).

3. RESULTADOS E CONCLUSÕES

Carvões com mistura de antracite

Três amostras de carvão (duas de pilha e uma de carga de navio), com a mesma origem, são constituídas por uma mistura de carvões de graus distintos: (i) maioritariamente, por um carvão Betuminoso C [(0,77 %Rr, (ISO 11760)]; e, até 12%, por carvões Betuminosos B e A [(1,36-1,63 %Rr, (ISO 11760)], e Antracites C, B e A [(2,3-5,39 %Rr, (ISO 11760)].

Nas amostras de cinzas volantes, quantificaram-se 12 %vol. de cenosferas com 6,59 %Rr, 8%vol. de antracitóides com 4,68 Rr% e, apenas, 2 %vol. de inertinóides (Figura 1).

Estes resultados indicam que as condições de combustão não são adequadas para queimar o carvão da fracção Antracite, originando um aumento das emissões de NO_x e do teor de inqueimados nas cinzas.

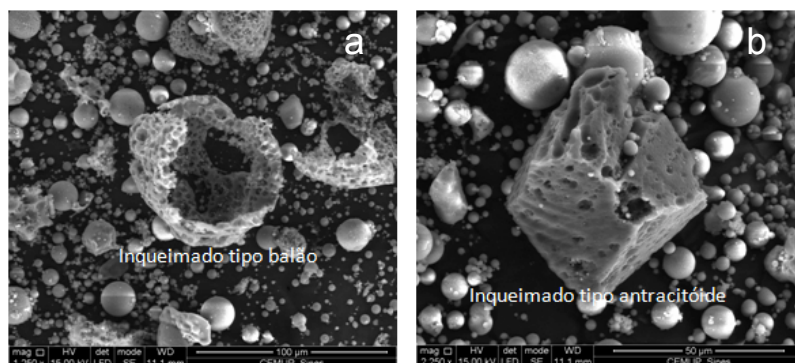


Figura 1 - Inqueimados (microfotografias SEM): cenosfera (a); antracitóide (b).

Carvões com finos e inertinite de poder reflector elevado

A caracterização petrográfica de amostras de um carvão de consumo Betuminoso C [(0,64%Rr, (ISO 11760)], tal como se encontra na pilha e após pulverização, e as respectivas cinzas volantes permitiu verificar que este carvão corresponde a uma mistura de carvões com graus de evolução muito semelhantes, possui 31 %vol. de inertinite (na base smm) sendo metade semifusinite, e cerca de 6 %vol. de “finos”.

Não tendo sido identificados, petrograficamente, outros componentes, neste caso as emissões mais elevadas de NO_x, foram atribuídas à percentagem relativamente elevada de inertinite não reactiva que o carvão contém (Figura 2a).

Quanto aos “finos”: nas amostras moídas a um milímetro, verificou-se tratar-se de uma mistura de argila (tipo ilite) com carvão fino (25-200 µm), de origem artificial uma vez que se trata de material sem qualquer organização estratigráfica (Figura 2b); nas amostras provenientes dos moinhos são de muito difícil identificação, pois a pulverização diminui a dimensão das partículas de carvão a cerca de 150 µm; finalmente, nas cinzas volantes observam-se algumas partículas que sugerem ter sido formadas por esses “finos” (Figura 2c).

As consequências destes “finos” no processo de combustão não é clara, mas seguramente adicionam argila, e portanto cinzas, ao carvão.

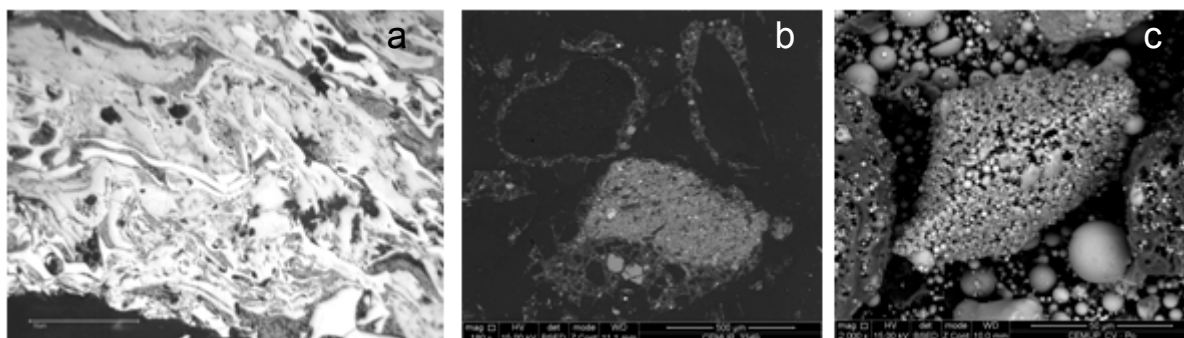


Figura 2 - a) inertinite com efeitos térmicos (microscopia óptica); b) “finos” no carvão moído a 1 mm (bloco polido, SEM BSED); c) “finos” nas cinzas volantes (SEM BSED).

Carvões e composição maceral

Finalmente, um carvão Betuminoso C [(0,74 %Rr, (ISO 11760)] que também corresponde a uma mistura de carvões com graus de evolução muito semelhantes, é constituído essencialmente por vitrinite (55 %vol., smm), inertinite (33 %vol., smm), liptinite (12 %vol., smm), e “finos” (3,2 %vol.).

Verifica-se, assim, que a percentagem em volume da inertinite deste carvão é relativamente elevada, mas também se verificou que era maioritariamente semifusinite (21 %vol., smm), logo um eventual aumento das emissões de NO_x e do teor em inqueimados nas cinzas volantes, poderá dever-se à presença de inertinites com efeitos térmicos (Figura 3a) e das associações liptinite-inertinite (Figura 3b-d), uma vez que a liptinite causa um “efeito de almofada” durante a moagem, o que aumenta a dimensão das partículas pulverizadas.

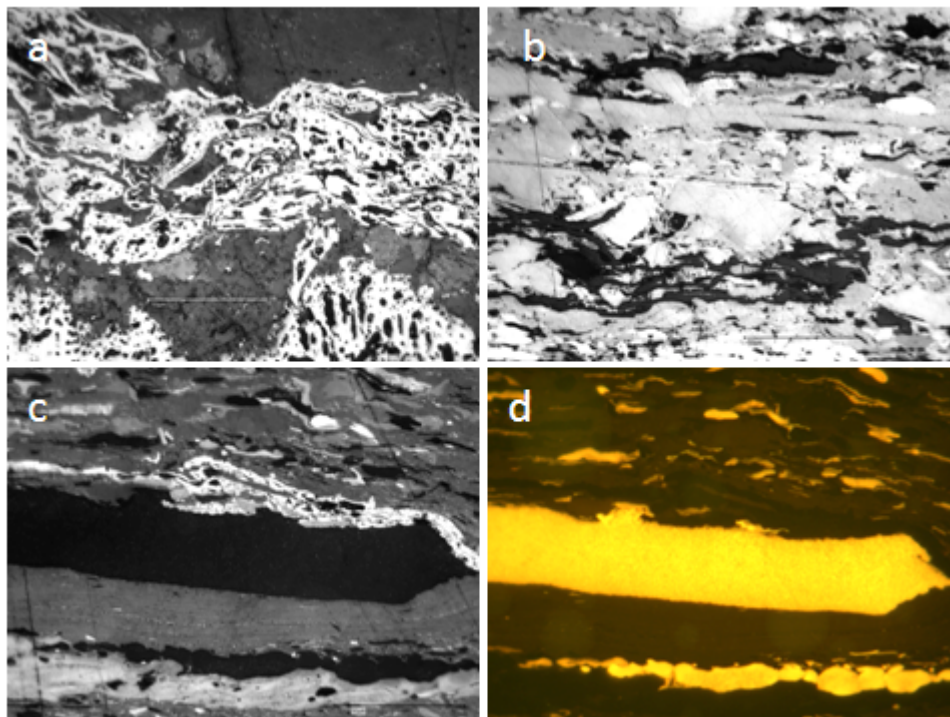


Figura 3 - Microscopia óptica: a) inertinite com efeitos térmicos; b) associação liptinite-inertinite; c) associação vitrinite-liptinite-inertinite (luz branca); d) o mesmo campo de (c) mas observada em luz fluorescente.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Dr. Rui Costa do Centro de Materiais da Universidade do Porto, pela disponibilidade e conselhos durante a utilização do equipamento e no tratamento das imagens de SEM.

Referências

- Hower, J. C., Robl, T. L., Thomas, G. A. (1999) – Changes in the quality of coal combustion by-products produced by Kentucky power plants, 1978 to 1997: consequences of Clean Air Act Directives. *Fuel* 78, pp. 701-712.
- ICCP, 1998. The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 77/5, pp. 349-358.
- ICCP, 2001. The new inertinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 80, pp. 459-471.
- International Handbook of Coal Petrography, Supplement to the 2nd Ed. Int. Committee for Coal Petrology (ICCP), Centre National de la Recherche Scientifique Academy of Sciences of the USSR. Paris, Moscow. 1971.
- ISO 7404-2 (1985) - Part 2: Preparation of coal samples. 8 p.
- ISO 7404-3 (1994) - Part 3: Method of determining maceral group composition. 6 p.
- ISO 7404-5 (1994) - Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite. 12 p.
- ISO 11760 (2005) - Classification of coals. 9 p.
- Suárez-Ruiz, I., Crelling, J. C. (2008) - Applied Coal Petrology: The role of Petrology in Coal utilization. Elsevier, Academic Press. 388 p.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R. & Robert, P., (1998) - Organic Petrology, 704 p. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Unsworth, J.F., Barratt, David J. & Roberts, Peter T., (1991) - Coal Quality and Combustion Performance. An International Perspective, 638 p. Elsevier, Amsterdam. (Coal Science and Technology 19).